



TITLE:

低次元物質と光物性(第38回物性若手夏の学校(1993年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

小川, 哲生

---

CITATION:

小川, 哲生. 低次元物質と光物性(第38回物性若手夏の学校(1993年度),講義ノート). 物性研究 1993, 60(5): 456-471

ISSUE DATE:

1993-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95151>

RIGHT:

# 低次元物質と光物性

小川 哲生\*

日本電信電話株式会社 基礎研究所 180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

最近、多様な「低次元物質」が作製・合成されるようになり、低次元系固有の性質に基礎物性および材料科学の観点から興味が集まっている。本講義では、「低次元物質」を紹介しながら、物質の次元性が電磁場応答（光学応答）にどのような影響を及ぼしているかを、いくつかの例を挙げながら具体的に解説する。まず、3～0次元系での励起子を比較し、半導体構造の次元性と励起子の線形・非線形光学特性との関連を示す。さらに、3次元金属における Fermi 流体と1次元金属の Luttinger 流体での光学吸収端問題を紹介し、光学応答への Fermi 面多体効果とその次元依存性も解説する。全体として、光物性の現状の紹介と宣伝も兼ねる。

## §0. 目次

- §1. 物性と次元
- §2. 低次元物質
  - 2.1. 天然量子細線と人工量子細線
  - 2.2. 半導体（絶縁体）と金属（伝導体）
- §3. 励起子の次元と線形応答
  - 3.1. 3次元励起子
  - 3.2. 2次元励起子
  - 3.3. 1次元励起子
  - 3.4. 0次元励起子
- §4. 励起子の次元と非線形応答
- §5. 励起子多体問題への招待
- §6. 物質設計と低次元性
- §7. Mahan 励起子
  - 7.1. Fermi 面効果と Fermi 端特異性
  - 7.2. 3次元金属 — Fermi 流体
  - 7.3. 1次元金属 — Luttinger 流体
- §8. 展望

## §1. 物性と次元

我々の住む世界は3次元空間であり、物質もすべて3次元的な広がりを持っている。しかし、物体の表面や界面、異方性の強い物質などでは、系を近似的に0次元、1次元、あるいは2次元とみなしうる場合がある。このように、空間的異方性の大きな物質を総称して「低次元物質（低次元系）」と呼ぼう。このような低次元系の性質を研究することは、物質の性質と次元性がどのように関連しているか<sup>1</sup>を知るうえで、たいへん興味

深い。

また、理論家にとって低次元系は、3次元系で起こっている現象を単純化して理解するための単なる数学的方便とも考えられていた。高次元系では変数空間の次数も高く、数学的に取り扱うのが一般にはむずかしくなる。<sup>2</sup> そこで、3次元系での現象をモデル化する場合、1次元系で近似するという大胆な（無謀な）ことを行い、数学的に楽をして、厳密に解ける模型<sup>3</sup>にマップする手法が用いられてきた。その背景には、3次元系を1次元系で近似しても欲しい結果にあまり大きな差は生じないだろう、という楽天的な期待があったからだ。

ところが最近、方便にすぎないと思われていた低次元系が現実の物質として作製されるようになり、低次元模型が現実活躍できる場が提供されつつある。そして、低次元系の物性が実際に測定されると、3次元ではみられなかった新しい現象が見つかり、それにつれて新しい考え方も必要になってきた。低次元物質の物性研究は独立した地位を得て、今や大きな分野を形成している [1]。

もちろん、低次元系とはいえ、「数学的に厳密な低次元」であるはずはない。現実の3次元空間中に存在する以上、何らかの3次元性も持ち合わ

依存している。

\*Electronic address: ogawa@wave.ntt.jp

<sup>1</sup>たとえば、Anderson 局在や相転移の問題は次元に強く

<sup>2</sup>等方性や対称性などから、取扱い易くなることもある。

<sup>3</sup>ほとんどの可解模型は、1次元である。

せているはずである。しかし、問題とする現象によっては、純粋な低次元系と考えると良い場合もあるし、一方で、弱いながらも存在する3次元性が重要となる場合もある。本講義では、前者の場合に焦点を絞って、低次元性が物性にどのような影響を及ぼしているのかを示そうと考えているが、後者の場合も非常に面白くかつ重要な問題であることを忘れてはいけない。

今や低次元物質は多種多様であり、その構造も個性的な物が多いため、物性研究も各論的に物に即して進める必要がある。と同時に、その物質だけに限らない一般的な低次元の物理の側面も顔を出しているだろう。そこで、ここでは個々の物質の属性にあまり依らない特徴に重きを置いて、低次元系の普遍的な性質を紹介しよう。様々な物性の中でも、とりわけ、物質の電磁場に対する応答 — 光物性 — に焦点を絞り、物質の持つ低次元性が外部の電磁場(光子)との相互作用にどのように現れるかを示す。物質には、次元にも依存して、実に様々な存在様式がある。これらを探るのが物性論の主たる目的であるが、その方法として電磁場、特に赤外から可視・紫外光を用いる場合を「光物性」と称している。すなわち、物質にプローブとして光を照射し、それに対する線形あるいは非線形応答特性を測定することで、その物質内部の状態や変化を知ろうとするのである。

## §2. 低次元物質

一口に低次元物質と言っても多種多様である。3次元等方的物質以外は、すべて何らかの意味において低次元物質であるが、ここでは、1次元的な物質<sup>4</sup>に絞ることにする。

### 2.1. 天然量子細線と人工量子細線

従来の1次元系は、有機半導体鎖や有機合成金属が主役であったが、超微細加工や結晶成長技術の進歩により、無機化合物半導体の1次元構造も登場してきた。これらは、有機1次元鎖の「天然量子細線」に対して、「人工量子細線」と呼ばれている。この両者の特徴を比較してみよう。

<sup>4</sup>2次元系の物理も面白いが少しむずかしいので、夏の学校のテキストとしては不向きと考えた。一概に「低」次元と言っても、2次元・1次元・0次元でおのおの異なる特徴がある事も忘れないように。

天然量子細線 — 低次元性がその物質を構成する分子構造自体に備わっているもので、いわゆる「天然量子閉じ込め」系である。柔らかく異方的な分子が構成要素となっている場合が多く、1次元構造不安定性<sup>5</sup>に由来する揺らぎの大きな柔らかい舞台の上を、(準)粒子が運動する。例としては、(a) 共役  $\pi$  電子系高分子鎖、(b) 非局在  $\sigma$  電子系高分子鎖、(c) ハロゲン架橋混合原子価金属錯体<sup>6</sup>、(d) 電荷移動(CT) 錯体<sup>7</sup>などが挙げられる。

これらの系では、一般に電子格子相互作用が強く、その大きさはバンド幅程度にもなっている。よって、単純な1電子バンド描像では理解できない現象を示す[2]。たとえば、自発的に格子が歪む構造相転移によって金属-絶縁体転移<sup>8</sup>が生じてバンド絶縁体になるが、これは一体電子の問題と密度波の問題との接点として興味深い。また、励起状態にある電子や正孔は、局所的な格子変形を伴い安定化し、ソリトン・ポーラロン・自己束縛励起子・電荷移動励起子などの1次元系電子格子系特有の非線形素励起として振る舞う。これらは3次元無機半導体でのバンド描像にしたがう電子や正孔とはまったく異なる性質を有する。このような系では、電流スイッチング現象や光誘起相転移、NI 転移などの特有の電気伝導や光学応答が観測され、ミクロな領域の励起状態がどのようにマクロな物質構造の変化につながっていくのかを研究する良い対象になっている。物質開発が、有機化学合成技術と並行している点もこの物質の特徴で、物理と化学の学際領域を形成している。

人工量子細線 — もともとバルクの半導体<sup>9</sup>を、ナノメートル( $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ )スケールの超微細加工技術により低次元化したり、結晶成長制御により低次元構造になるように半導体原子を並べて作る「人工的な量子閉じ込め」系である。そこで

<sup>5</sup>Peierls 不安定性という。Fermi 面のネスティングが1次元ではほぼ完全に起こることに起因する。

<sup>6</sup>3価の金属(Pt, Pd, Ni)がハロゲン(Cl, Br, I)を介して並んでできる1次元系。

<sup>7</sup>分離積層型と交互積層型とがある。

<sup>8</sup>電子格子相互作用が弱い場合でも、電子相関によって同様の相転移(spin Peierls 転移)が生じ、Mott 絶縁体になることがある。

<sup>9</sup>多くの場合、無機化合物半導体。

は、剛体球的な原子が構成要素であり、歪のない（少ない）堅い完全結晶が舞台となっている。通常のバルク半導体は、すべて人工量子細線に（原理的には）なり得るわけであるが、微細加工技術が最も進んでいるのは、IV 族の Si 電子デバイスと III-V 族の GaAs 光デバイスに関連する分野である。

これらは、物質の 1 電子バンド構造が詳しく知られている物質が多く、デバイスに用いられる多くの特性は 1 電子描像によって理解し得る。また、電子格子相互作用が一般に弱いため、電子正孔相関や電子相関などの効果があらわに浮き立ち、電子励起固有の性質を研究するのに適している。低次元光物性の舞台であると同時に、メゾスコピックな電子輸送現象や電子トンネリングの舞台でもある。しかし、デバイス応用への進歩とは裏腹に、多体効果を含む基礎物性はまだまだ未知の問題も多い。

**問題**  $d$  次元自由電子の状態密度を求めよ。デバイス特性の次元依存性は、この状態密度の次元依存性で、ほとんどが説明されている。江崎博士（当時 IBM 研究所。今は筑波大）のノーベル賞受賞の対象となった仕事はなんだったか？

天然量子細線・人工量子細線、どちらも低次元系として注目を集めているが、一方は有機化学合成、他方は結晶成長・微細加工と、物質作製の背景が異なるため、相互の交流はあまり無かった。<sup>10</sup> また、個々の現象を支配する物理も異なっている場合が多く、それぞれ独立に分野を形成してきたと言えよう。これらの物質をデバイス等に応用する場合でも、基礎物性の研究対象として取り上げる場合でも、「どちらがよいのか？」という質問は愚問。むしろ、その多様性に着目し、相補的關係と捉えるのが建設的だ。

## 2.2. 半導体（絶縁体）と金属（伝導体）

電子系の性質は、その物質のフェルミエネルギー近傍にエネルギーギャップが存在するか否かに強く影響される。そこで、ギャップの有無の観

点からの分類を試みよう。低次元電子系では、電子相関によって電子の持つ電荷の自由度とスピンの自由度とが分離する。よって、フェルミ準位近傍のギャップにも「電荷ギャップ」と「スピンギャップ」とが個々に定義できる。スピンギャップの問題は低次元多体系の基底状態を議論する上で重要ではあるが、さしあたって電荷ギャップの有無の差を光物性の観点からまとめてみる。

**半導体（絶縁体）** — 光物性の古くからの研究対象は半導体（絶縁体）である。価電子帯と伝導帯との間に有限の 1 電子エネルギーギャップが有り [図 1(a)]、そのエネルギーに相当する波長の光で電子励起することによって、バンド間遷移や励起子遷移が生じる。半導体の光学応答を支配する最も基本的な素励起は励起子である。これは次章以降で詳しく述べる。単独の自由励起子<sup>11</sup>がその物質の光学特性を支配している場合もあるが、励起子と格子歪との複合状態（自己束縛励起子）や励起子と電磁場との線形結合状態（ポラリトン）、複数の励起子の束縛状態（励起子分子等）などが重要となる場合もあり、物質によって励起子の関与する光物性は非常に多彩である。

**金属（伝導体）** — 低温でシャープな<sup>12</sup>フェルミ面が存在し、非常に小さなエネルギーの励起状態が無数に存在している（Fermi 縮退という）。天然量子細線（CT 錯体）では、構成分子のスタックの仕方によって伝導体になったり半導体になったりするし、人工量子細線でも、人為的に電子や正孔をドーピング（場合によっては変調ドーピング）することによって、強制的にフェルミ面を生じさせ、半導体を金属にする事も可能である [図 1(b)]。<sup>13</sup> もちろん、1 電子近似の範囲内で金属であっても、前述のように多体効果によって金属-絶縁体転移が起きることもあるので、金属と絶縁体という分類は大まかな目安と考えるべきであろう。

これら金属の低エネルギー領域の光学応答を

<sup>11</sup> 励起子の重心運動が平面波的な場合を自由励起子とよぶ。重心運動が局所的なものは束縛励起子と呼ばれる。

<sup>12</sup> 1 次元では量子揺らぎのために少しボケている。

<sup>13</sup> もちろん、通常の金属と比べるとフェルミエネルギーは 3 桁程度小さいが、Fermi 温度以下の低温ではフェルミ面に起因する金属的な現象が見られる。

<sup>10</sup> 2 次元系でも天然版と人工版とが存在する。前者は、グラファイトや  $\text{PbI}_2$  などのいわゆる層状物質、後者はいわゆる半導体量子井戸。

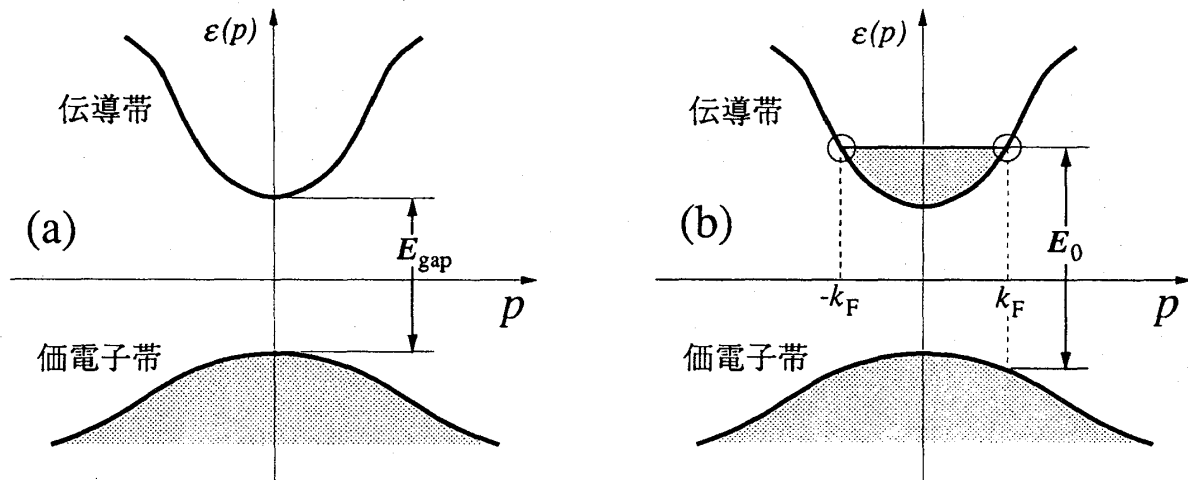


図 1: (a) ドーピングしていない半導体（真性半導体）と (b) n 型ドーピング半導体（金属）のバンド分散。電子のある方向の波数を  $p$ 、1 電子エネルギーギャップを  $E_{\text{gap}}$ 、1 電子近似での光学吸収（発光）端エネルギーを  $E_0$  で示してある。1 次元金属系では Fermi 面は点となり、円で囲ってある。

支配するのはプラズモンである。ただし、低次元系では、プラズマ周波数が 0 に漸近したり、フェルミ準位近傍の音速が発散したりする特異なことも生じる。また、フェルミ縮退した多数の電子の多体効果（フェルミ面効果）が巨視的光学応答に現れることもある。これは、後で解説しよう。

**問題** プラズモンとはどのような素励起だったか？  
忘れている者はこの際復習せよ。3 次元金属でのプラズマ周波数の表式を求めよ。

以上のように、半導体における励起子のような 1 電子励起の問題から、複数の励起子間の相関が問題になる励起子多体問題、無限自由度の格子場（フォノン）との結合の問題、金属での縮退フェルミ電子系が関与する電子多体効果... まで、物質の多種多様な光学的性質は多種多様な基礎的問題と関連している。すべての面白さを紹介するのは時間的にも無理なので、以下では、もっとも理解しやすい(?) 無機半導体での 1 自由励起子の問題と、もっとも理解しにくい(?) 金属でのフェルミ面効果と光学応答との問題を中心に話を進めよう。

### §3. 励起子の次元と線形応答

次元の違いがはっきり現れ、しかもそれが実験的に観測できる馴染み深い物理量に反映され、かつ理論的にも平易な問題として、ここでは各次元の半導体中の Wannier 励起子の問題を考えてみよう。励起子の相対運動波動関数の次元による歪み具合を比較しながら、その線形応答（1 光子吸収）の差異を考察する。

半導体や絶縁体をバンドギャップ程度のエネルギーの光で励起すると、伝導帯に電子が励起され、価電子帯に正孔が生ずる。クーロン引力を及ぼし合いながら運動するこの 1 対の電子と正孔の状態を励起子という。その自由度には、「全体としての並進運動（重心運動）」、「電子と正孔との相対運動」、「各粒子のスピン組み合わせ」の 3 つがある。通常の結晶では並進対称性から重心運動は波数  $\vec{k}$  をよい量子数とする。相対運動にはクーロン引力のために束縛状態も生じる。<sup>14</sup> スピンに依存する励起子のエネルギーは、電子正孔交換相互作用であり、スピン-重項と三重項、さらに、縦波と横波、のエネルギー差を与える。励起子は、一般にはボーズ統計にしたがう中性粒子

<sup>14</sup> この束縛状態のみを励起子と呼ぶこともある。

として振る舞うため、電気伝導には寄与しないが、発光・光吸収などの光学的性質には大きく関与する。このような励起子描像が有効なのは、励起子の束縛エネルギーが十分に大きくて、熱励起等による励起子のイオン化（電子と正孔への解離）が無視できる場合である。また、強い光で励起し多くの励起子が高密度に形成されると、励起子間の相互作用が重要になりボーズ統計からのズレが効き始め、一挙に多体問題になるので、今のところ、弱励起で励起子は1個1個独立に存在している場合を考える。<sup>15</sup>

励起子には、2つのタイプ<sup>16</sup>がある [3]。Frenkel 励起子 — 電子または正孔が、反対符号の電荷を持つ不純物原子や欠陥等のまわりに強く束縛された状態。相対運動の座標をゼロに限った極限。これは、原子（または分子）励起が結晶中を伝搬するというモデルに対応する。Wannier 励起子 — 電子と正孔との弱い束縛状態であり、その相対運動の波動関数の広がりや格子間隔よりずっと大きい。相対運動の自由度が残っている。

さて、Wannier 励起子のみに議論を限定する事にしよう。III-V 族化合物半導体では、励起子は Wannier 的と考えてよい。1 電子バンド描像から出発し、クーロン引力による状態の混合を考える。さらに、励起子束縛状態の束縛エネルギーがバンド幅よりも十分小さいときは、有効質量近似を使うことができる。最も簡単な状況 — すなわち、各バンドが非縮退かつ等方的（3次元の場合）で、 $\Gamma$  点に極値を持ち、さらに交換相互作用やスピン軌道相互作用を無視できる場合 — を考えて、各次元ごとに励起子の性質を議論してみよう。このとき Wannier 励起子の問題は、水素原子の問題と非常によく似ている。具体的な低次元構造としては、直接許容バンドギャップを持つ  $d$  次元量子井戸領域（GaAs 等）をバリア領域（AlGaAs 等）で囲んだ擬  $d$  次元構造を考える。 $d = 3$  がバルク、 $d = 2$  がいわゆる量子井戸、 $d = 1$  が量子細線、 $d = 0$  が量子箱（ドット）と呼ばれている

<sup>15</sup> 正確には、結晶中には電磁場が入り込んでいるので、全系の励起状態は励起子と言うより、励起子と横波電磁場との混成した「励起子ポラリトン」である。

<sup>16</sup> これらは、2つの極限の状況での励起子を分類したにすぎない。実際の励起子は、これらの中間にある。

ものである。井戸領域の閉じ込め方向に測ったサイズを  $L_{\perp}$ 、擬  $d$  次元励起子の半径を  $a_B^{(d)}$  と書くと、 $L_{\perp} < a_B^{(d+1)}$  の場合に、この井戸領域に閉じ込められた励起子は擬  $d$  次元励起子となる。

問題 擬  $d$  次元励起子の「擬」は、どういう意味で使っているか？ 以下の各節での励起子には「擬」が付いていない。なぜか？

### 3.1. 3 次元励起子

3 次元系での Wannier 励起子の全エネルギーは、重心運動のエネルギー  $E_R^{(3)} = K^2/2M$ （ここで  $M \equiv m_e^* + m_h^*$  は重心質量。 $m_e^*$ ,  $m_h^*$  は電子、正孔の有効質量）と相対運動のエネルギー  $E_{\nu}^{(3)}$  との和で与えられる。後者は、相対運動の包絡関数が従う Schrödinger 方程式

$$\Delta_3 \Psi^{(3)}(\vec{r}) + 2\mu [E^{(3)} + V^{(3)}] \Psi^{(3)}(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

の固有値  $E^{(3)}$  で、 $\nu$  がその指標である。ここで、 $\Delta_d$  は  $d$  次元の相対座標に対するラプラシアン、クーロンポテンシャル  $V^{(3)}$  は、物質の誘電率  $\epsilon$  で遮蔽されて  $V^{(3)}(\vec{r}) = -(\epsilon^2/\epsilon)r^{-1}$  である。クーロン相互作用系には、長さやエネルギーのスケールが存在し、それぞれ励起子有効 Bohr 半径  $a_B^* = \epsilon/\mu e^2$  と有効リドベルグエネルギー  $E_R^* = e^4\mu/2\epsilon^2$  と呼ばれる。<sup>17</sup> ここで、 $\mu \equiv m_e^*m_h^*/(m_e^* + m_h^*)$  は換算質量である。

励起子束縛状態 ( $E_{\nu}^{(3)} < 0$ ) は無限可算個存在し、そのエネルギー固有値は、

$$E_n^{(3)} = -\frac{E_R^*}{n^2}, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2)$$

となる。ちなみに、最もエネルギーの低い励起子状態（水素原子の場合に倣って、1s 状態という）の相対運動波動関数は球対称で、

$$\Psi_{1s}^{(3)}(\vec{r}) = [\pi(a_B^*)^3]^{-1/2} e^{-r/a_B^*} \quad (3)$$

で与えられる。

問題 量子力学演習で水素原子の問題を解いた若き頃を懐かしみながら、3 次元励起子の Schrödinger 方程式 (1) を解いて、束縛状態  $E^{(3)} < 0$  の波動関数

<sup>17</sup> 典型的な値としては、GaAs で  $a_B^* = 12.0$  nm,  $E_R^* = 4.6$  meV である。

$\Psi_{nlm}(\vec{r})$  とエネルギー固有値とを求めよ。縮退はどうなっているか? 余力がある人は、散乱(非束縛)状態 ( $E_\nu^{(3)} > 0$ ) の波動関数も求めてみよ。

直接許容遷移での励起子(その量子数をまとめて  $\nu$  と書く。束縛状態/散乱状態を問わない)による光吸収強度は [4]、

$$|(c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v)^{(3)}|^2 \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}^{(3)}(r=0)|^2 \quad (4)$$

に比例する。ここで  $(c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v)^{(3)}$  はバンド間双極子遷移行列要素で、 $\vec{p}$  は運動量演算子、 $|c| [v]^{(3)}$  は伝導帯[価電子帯]の Bloch 関数である。許容遷移の吸収強度は電子と正孔とが同じ場所に生成される確率  $|\Psi_{\nu}^{(3)}(r=0)|^2$  に比例していることもわかる。この値が零でないのは、球対称の励起子のみで(s 系列)、その値は、 $|\Psi_n^{(3)}(r=0)|^2 = [\pi(a_B^*)^3 n^3]^{-1}$  となり、1s 励起子の吸収が最も強い。

励起子の散乱状態は、バンドギャップよりも高エネルギー側の「バンド間光吸収」に関与する。もしも電子と正孔間のクーロン引力を無視して励起子効果を考慮しないとすると、バンド間吸収強度は、 $|(c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v)^{(3)}|^2 (\omega - E_{\text{gap}}^{(3)})^{1/2}$  に比例し(最後の項は、3次元の結合状態密度から来る)、 $E_{\text{gap}}^{(3)}$  近傍で  $\omega^{1/2}$  の立ち上がりを示す。ところが、励起子効果によって、 $E_{\text{gap}}^{(3)}$  以下に  $\delta$  関数的な励起子吸収ピーク列が生じるだけでなく、バンド間吸収強度も、励起子効果を考えない場合に比べて、

$$S^{(3)}(\omega) = \pi a e^{\pi \alpha} \text{cosech}(\pi \alpha) > 1 \quad (5)$$

倍に増加する(ここで  $\alpha = [2\mu(a_B^*)^2(\omega - E_{\text{gap}}^{(3)})]^{-1/2}$ )。よって、 $E_{\text{gap}}^{(3)}$  直上でも有限の吸収を生じる[図2]。ちなみにこの増大因子  $S^{(3)}(\omega)$  は、Sommerfeld 因子と呼ばれている。

### 3.2. 2次元励起子

無機化合物半導体の量子井戸構造は今や容易に作製でき、その井戸幅(厚み)も1原子層オーダーまで制御できるレベルに達している。一方、薄膜構造を有する有機半導体も多くの種類が知られている。これらの物質中の励起子の問題を考えよう。厳密な解析解は、厚みが0の極限である理想的2次元系でのみ得られ、有限の厚みのあ

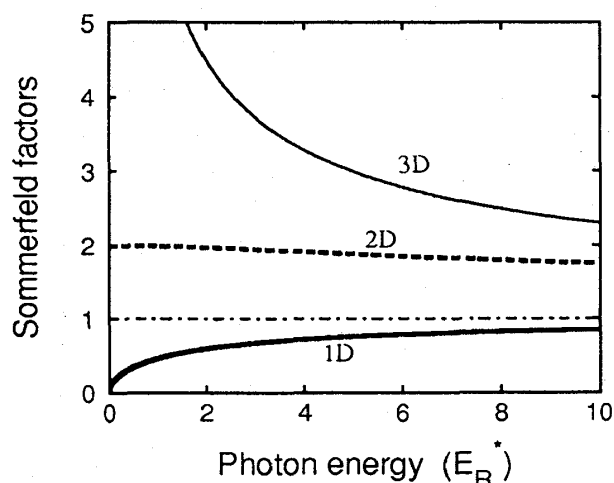


図2: 3次元励起子系(細い実線)、2次元系(破線)、1次元系(太い実線)の直接許容遷移の Sommerfeld 因子。1次元での結果は、 $x_0/a_B^* = 0.5$  で計算したもの。横軸はそれぞれの次元のバンド端 ( $E_{\text{gap}}^{(d)}$ ) を原点とする。

る場合(2次元系と3次元系との中間と考えられる)は、変分近似に頼らなければならない。本章では、次元の効果を顕著に見るため、理想的2次元系での結果[5]を紹介する。

2次元系では、電子と正孔の  $r_{\perp} = z$  方向(厚み方向)の動きが制限されているため、両者の間のクーロンポテンシャルは、 $V^{(2)}(\vec{r}_{\parallel}) = -(e^2/\epsilon)|x^2 + y^2|^{-1/2}$  となるだろう(ここで  $\vec{r}_{\parallel} = (x, y)$  は2次元面内の電子正孔間の相対座標)<sup>18</sup>。

まずは、束縛状態 ( $E^{(2)} < 0$ ) を調べよう。束縛状態のエネルギー固有値と固有関数は、 $n = 1, 2, 3, \dots$  および  $|m| = 0, 1, 2, \dots, n-1$  として、

$$E_n^{(2)} = -\frac{E_R^*}{(n-1/2)^2}, \quad (6)$$

$$\Psi_{nm}^{(2)}(r, \theta) = N_{nm} e^{-\rho/2} \rho^{|m|} L_{n-|m|-1}^{2|m|}(\rho) e^{im\theta} \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 $(r, \theta)$  は平面極座標、 $\rho \equiv$

<sup>18</sup> 電子と正孔の運動は2次元平面上に束縛されているが、クーロン相互作用を担う電磁場は3次元空間を等方的に伝搬すると考えている。誘電率が物質の内外で大きく異なる場合は、クーロン相互作用自体の低次元効果(誘電性効果)を考慮しなければならない。

$2r/[(n-1/2)a_B^*]$ ,  $L_q^p$  は Laguerre の多項式である。2次元の特徴は、エネルギー固有値の分母が、3次元での  $n^2$  から  $(n-1/2)^2$  になっていることである。すなわち、励起子基底状態 ( $n=1$ ) のエネルギー  $E_{n=1}^{(2)} = -4E_R^*$  は、3次元励起子の場合 ( $E_{1s}^{(3)} = -E_R^*$ ) の4倍に増大し、次元が一つ小さくなったことで励起子の束縛が4倍に強くなったことになる。

2次元励起子による線形光吸収強度は、

$$| \langle c | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | v \rangle_{\perp}^{(2)} |^2 \sum_{\alpha, \beta} | \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle |^2 \sum_{\nu} | \Psi_{\nu, \alpha, \beta}^{(2)}(\vec{r}_{\parallel} = 0) |^2 \quad (8)$$

に比例する。ここで  $| \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle |$  は  $z$  方向の電子 ( $\phi_{\alpha}$ ) と正孔 ( $\phi_{\beta}$ ) のサブバンド重なり積分<sup>19</sup>である。励起子束縛状態への遷移確率は、 $m=0$  なる  $s$  対称な励起子の場合のみ有限で、 $| \Psi_{n, m=0}^{(2)}(\vec{r}_{\parallel} = 0) |^2 = [\pi(a_B^*)^2(n-1/2)^2]^{-1}$  に比例する。 $1s$  励起子では、 $8/(a_B^*)^2$  に比例し、量子井戸1層 (厚さ  $L_z \rightarrow 0$ ) 当たりでは、振動子強度は3次元の場合よりも、 $8a_B^*/L_z$  倍と、非常に大きくなる。

一方、励起子効果を考慮しない場合、バンド間吸収強度は  $| \langle c | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | v \rangle_{\perp}^{(2)} |^2 \Theta(\omega - E_{\text{gap}}^{(2)})$  に比例し (最後の項は、2次元の結合状態密度から来る階段関数)、 $E_{\text{gap}}^{(2)}$  近傍でステップ形の立ち上がりを示す。ところが、励起子効果によってバンド間吸収強度は、励起子効果を考えない場合に比べて、

$$S^{(2)}(\omega) = e^{\pi\alpha} \text{sech}(\pi\alpha) > 1 \quad (9)$$

倍に増加する (ここで  $\alpha = [2\mu(a_B^*)^2(\omega - E_{\text{gap}}^{(2)})]^{-1/2}$ )。2次元励起子効果によって、バンド端直上での光吸収がちょうど2倍になるのが特徴である [図2]。励起子効果によってバンド間吸収強度が大きくなるのが、2次元と3次元励起子系の特徴である。だから、Sommerfeld 因子は「クーロン増大因子」とも呼ばれていた。

実際の量子井戸では厚さが有限 ( $L_{\perp} \neq 0$ ) であるため、理想的な2次元極限ではなく、2次元と3次元とのクロスオーバー領域にある。このような系で、2次元励起子がよい描像となるためには、隣のサブバンドとのエネルギー間隔が励起子の束縛エネルギーよりも十分大きくなるくらい薄

い量子井戸を用いる事である。言い換えると、井戸の厚みが励起子のボーア半径よりも小さい場合 ( $L_{\perp} < a_B^*$ ) である。これよりも厚くなると励起子の重心運動は2次元であっても相対運動は必ずしも閉じこめ効果を強く受けず3次元的になり、光学特性に励起子の低次元性が反映されなくなる。

### 3.3. 1次元励起子

1次元になると話が急にややこしくなってくる。<sup>20</sup> 1次元の理想的極限、すなわち断面積が無限小かつ閉じこめが完全の場合、いくつかの発散問題や特異性が生じるからだ [6]。電子と正孔との相対運動の波動関数  $\Psi^{(1)}(r_{\parallel})$  は1次元 Schrödinger 方程式で記述される。

さて、 $V^{(1)}(x) = -(e^2/\epsilon)|x|^{-1}$  として解こうとすると、たちどころに発散の困難に悩まされる (2次元や3次元では何の問題も起こらなかったのに...)。1次元ポテンシャルの  $x=0$  近傍での発散が悪さをしている。そこでとりあえず、発散の困難を避けしかも解析解を得るために、カットオフ  $x_0 \geq 0$  をもつポテンシャル  $\tilde{V}^{(1)}(x; x_0) = -(e^2/\epsilon)(|x|+x_0)^{-1}$  を導入しよう [7]。すると、固有値問題は意外にも解析的に解ける (が、ここでは詳細は述べない<sup>21</sup>)。まず、束縛状態 ( $E^{(1)} < 0$ ) の波動関数は、

$$\Psi_{\nu}^{(1)}(x) = N_{\nu} \tilde{x} e^{-\tilde{x}/2} \Gamma(1+\nu) [F(1-\nu, 2; \tilde{x}) - G(1-\nu, 2; \tilde{x})] \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 $\nu = [-E_R^*/E^{(1)}]^{1/2}$ ,  $\tilde{x} = 2(|x|+x_0)/(\nu a_B^*)$ ,  $N_{\nu}$  は規格化定数、 $F(\alpha, \gamma; \tilde{x})$  と  $G(\alpha, \gamma; \tilde{x})$  とは、合流型超幾何方程式の基本解である。固有値  $E^{(1)} = -E_R^*/\nu^2$  は、奇 [偶] 関数<sup>22</sup>の固有函数状態については、付加条件  $\phi_{\nu}(\tilde{x} = 2x_0/\nu a_B^*) = 0$  [ $d/d\tilde{x} \phi_{\nu}(\tilde{x} = 2x_0/\nu a_B^*) = 0$ ] を満たす  $\nu$  から決まる。一方、非束縛 (散乱) 状態の波動関数は連続固有値  $E = k^2/2\mu > 0$  を持ち、2重縮退している。この2つのうち的一方が、光学的に許容である。

<sup>20</sup>次元が小さい方が易しいとは一概には言えない例。

<sup>21</sup>特殊関数の計算に自信のある人はやってみよ。

<sup>22</sup>相対運動波動関数が奇関数か偶関数かの、2つのバリエーションがある。

<sup>19</sup>これから、サブバンド選択則が決まる。



1次元励起子による光吸収強度は、

$$|c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v\rangle_{\perp}^{(1)}|^2 \sum_{i=y,z} \sum_{\alpha_i, \beta_i} |\langle \phi_{\alpha_i} | \phi_{\beta_i} \rangle|^2 \times \sum_{\nu} |\Psi_{\nu; \alpha_i, \beta_i}^{(1)}(x=0)|^2 \quad (11)$$

に比例する。これから、励起子束縛状態への遷移確率は、包絡関数が偶関数パリティの場合のみ有限であることがわかる。 $|\Psi_{\nu}^{(1)}(x=0)|^2$  は簡単な形では書き表せないが、最低エネルギー励起子(1s に対応)の吸収が最も強いのは、3次元や2次元の場合と同じである。ただし、この1次元の1s 励起子の振動子強度 ( $|\Psi_{1s}^{(1)}(x=0)|^2$  に比例する) の  $x_0$  依存性が非常に面白い。 $x_0 \rightarrow 0$  にするにつれて(すなわち、クーロンポテンシャルのカットオフを小さくして、「裸の」クーロンポテンシャルに近づけるにつれて)、 $|\Psi_{1s}^{(1)}(x=0)|^2$  が発散するのである。これは3次元や2次元の場合とまったく異なる。すなわち、1次元系では最低励起子の光吸収が他の励起子準位に比べて、異常に(発散的に)大きい。

励起子効果を考慮しない場合、バンド間吸収強度は  $|c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v\rangle_{\perp}^{(1)}|^2 \Theta(\omega - E_{\text{gap}}^{(1)})(\omega - E_{\text{gap}}^{(1)})^{-1/2}$  に比例し(最後の項は、1次元の結合状態密度から来る逆べき発散)、 $E_{\text{gap}}^{(1)}$  近傍でピークを示す。ところが、励起子効果によってバンド間吸収強度は、励起子効果を考えない場合に比べて、

$$S^{(1)}(\omega) = \frac{e\pi\alpha}{8} \frac{|D_0^{(2)}W_0^{(1)} - D_0^{(1)}W_0^{(2)}|^2}{|D_0^{(1)}|^2 + |D_0^{(2)}|^2} < 1 \quad (12)$$

倍に小さくなる!! ここで  $\alpha \equiv [2\mu(a_B^*)^2(\omega - E_{\text{gap}}^{(1)})]^{-1/2}$ ,  $W_0^{(j)} \equiv W^{(j)}(2ikx_0)$ ,  $D_0^{(j)} \equiv dW^{(j)}(x)/dx|_{x=2ikx_0}$  で、

$$W^{(j)}(x) = \tilde{x}e^{-\tilde{x}/2}\Gamma(1 \pm i\alpha)[F(1 \pm i\alpha, 2; \tilde{x}) \pm G(1 \pm i\alpha, 2; \tilde{x})] \quad (13)$$

である。言い換えると、電子と正孔間のクーロン相互作用は許容遷移のバンド間光吸収を抑圧する[図2]。<sup>23</sup> また、バンド端での van Hove 特異性(逆べきピーク)は吸収スペクトルに反映されな

<sup>23</sup>つまり1次元ではクーロン「増大」因子という通称に反して、減少している。

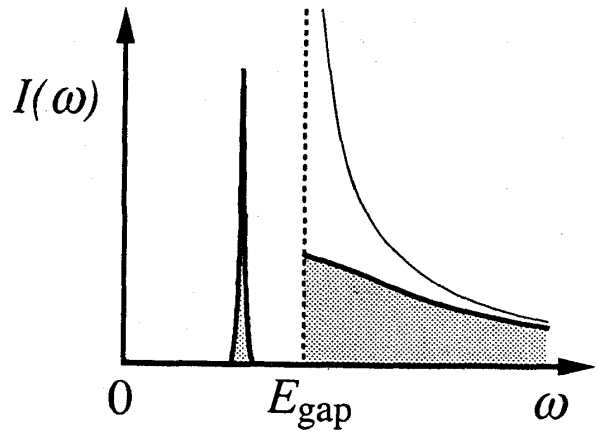


図3: 1次元半導体の1光子吸収スペクトルの概念図。 $E_{\text{gap}}$  は1次元バンド端エネルギー。 $\omega < E_{\text{gap}}$  のピークが1次元 1s 励起子の吸収線。 $\omega > E_{\text{gap}}$  での細い曲線は1次元結合状態密度で、バンド間吸収は励起子効果で弱められる。

い[図3]。さらには、 $x_0 \rightarrow 0$  の極限でバンド間吸収は生じなくなる! すなわち、バンドギャップよりも大きいエネルギーの光に対して1次元系は透明になる。

このような一見異常な性質は、 $E_{\text{gap}}^{(1)}$  より低エネルギー側の1s 励起子の吸収を考えると理解できる。最低エネルギー励起子の束縛エネルギーは1次元系では非常に大きくなり、その相対運動の包絡波動関数はデルタ函数状の特異なものになる。よってその準位の振動子強度も非常に大きくなり、ほとんどすべての振動子強度はこの束縛状態のみに集中してしまう。しかるに振動子強度の総和則のためにバンド間の吸収強度は小さくなるのである。2次元や3次元系では振動子強度がある離散準位へ異常に集中することはない。

**問題** 振動子強度の総和則 ( $f$ -sum rule) とは何か? また、それを導け。

ここで、カットオフ  $x_0$  を持つクーロン相互作用ポテンシャルについてコメントしよう。このポテンシャルを用いると、有限断面積を持つ半導体

細線構造中のクーロン相互作用を近似することができる。すなわち、完全閉じこめを仮定して細線の閉じこめ方向の電子及び正孔の存在確率（サブバンドの包絡函数から決まる）を重率として、3次元の裸のクーロンポテンシャル  $V^{(3)}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = -(e^2/\epsilon)|\vec{r}_e - \vec{r}_h|^{-1}$  を、 $y_e, y_h, z_e, z_h$  方向で数値的に平均して得られるポテンシャルとほとんど一致する。しかるに、カットオフ  $x_0$  は、細線の断面サイズと比例関係にある形状パラメータと考えてもよい。

励起子の相対運動が1次元的になるのは、2次元の場合と同様、細線の断面の一辺がボーア半径よりも小さい場合である。<sup>24</sup> GaAs について言えば、細線の一辺が 20 nm 程度以下である必要がある。

### 3.4. 0次元励起子

数年前、直径が数 nm 程度から数十 nm 程度にわたる半導体超微粒子が、光物性分野を風靡した。ミクロとマクロの間にあるメゾスコピックな系として興味がもたれていたのだ。特に、強い光学的非線形性と超高速応答を示すことから、オプトエレクトロニクス材料としても注目されていた。これらの超微粒子<sup>25</sup>は、結晶構造や格子定数などはバルク結晶と大差ないが、サイズの有限性が励起状態、たとえば励起子の状態に大きな影響を及ぼしている。

有限サイズの超微粒子では、並進対称性が破れており、すべての電子状態は離散化されていることに注意。それゆえ、バンドギャップや励起子束縛エネルギーなる概念は意味を失っている。さて、クーロン引力で束縛された電子正孔対を半径  $R$  の超微粒子中に閉じ込めた場合、2つの状況が予想される [8]。

励起子の閉じ込め ( $R/a_B^* \gg 1$ ) — 励起子の大きさに比べると微粒子のサイズが大きいため、励起子の相対運動波動函数は閉じ込めの効果をほとんど感じない。一方、励起子の重心運動はもはや

平面波的でなく、閉じ込めの壁とぶつかりあい、運動エネルギーが増大する。結局、この領域での励起子基底状態 (1s) の全エネルギーは、

$$E_{\text{total}}^{(0)} = -E_R^* + \frac{1}{2M} \frac{\pi^2}{[R - \eta(\sigma)a_B^*]^2} \quad (14)$$

で与えられている。第2項の分母の  $\eta(\sigma)a_B^*$  は、相対運動のひろがり考慮した結果現れる項で、励起子の重心は、Bohr 半径程度より近くには閉じ込め壁に近寄ることが出来ないことを示している。ここで、 $\sigma = m_h^*/m_e^*$ ,  $\eta \approx 1$  程度の量である。

個別粒子の閉じ込め ( $R/a_B^* \ll 1$ ) — この極限では、電子と正孔の相対運動波動函数は強い閉じ込めを受け、押しつぶされた形になっているであろう。個々の粒子の運動エネルギーが極めて大きくなり、クーロン引力を凌駕してしまうため、お互いに束縛状態を作るくらいではエネルギーの得にならない。この領域での基底状態の波動函数の漸近形は、

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = N(1 - \alpha|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)j_0(\pi r_e/R)j_0(\pi r_h/R) \quad (15)$$

となる。ただし、 $j_0(x)$  は0次の球ベッセル函数、 $\alpha = 0.498a_B^*$  は励起子効果の名残を表す定数である。この時の全エネルギーは、

$$E_{\text{total}}^{(0)} = \frac{1}{2\mu} \frac{\pi^2}{R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_R^* \quad (16)$$

となっている。数値計算によると、 $2 < R/a_B^* < 4$  付近で上記2つの描像のクロスオーバーが起こる。

超微粒子中の 1s 励起子の  $N$  番目の重心運動固有状態の振動子強度  $f_N^{(0)}$  とバルク 1s 励起子の単位体積あたりの振動子強度  $f^{(3)}$  との比は、

$$\frac{f_N^{(0)}}{f_{1s}^{(3)}} = \left[1 - \eta(\sigma) \frac{a_B^*}{R}\right]^3 \frac{6}{\pi^2 N^2} \quad (17)$$

となり、 $N^{-2}$  依存性がある。 $R/a_B^*$  が大きくなるにしたがって、無限個 ( $N = 1, 2, 3, \dots$ ) の重心運動の励起状態の寄与が集積して、バルクの1本の 1s 励起子吸収ピークに収束していく。すなわち、超微粒子のサイズを大きくしていったとき、その最低励起子状態だけがそのまま連続的に、バルクの最低励起子状態につながっているわけではない。

<sup>24</sup> ポリシラン鎖の光吸収実験では非常に強い励起子吸収ピークのみが観測され、バンド端の van Hove 特異性は吸収スペクトルに反映されていない。またバンド間吸収も非常に弱いとされており、ここで得られた理論結果と符合する。

<sup>25</sup> ここでは0次元励起子問題の題材として半導体超微粒子に話を絞る。

また、サイズに依存して輻射寿命が変化する（巨大振動子効果）のもこのような系の特徴といえよう。また、球形の超微粒子では、等方的バルクと同様、励起子による光学的異方性は生じない。

以上の4節において、 $d$ 次元励起子の特徴とその線形応答（1光子吸収）とを眺めてきた。各次元に固有の特性を持つことが理解できたであろう。しかし、現実には数学的に厳密な「 $d$ 次元」励起子は存在しない。その意味では以上の議論は、その理想化された一種の極限にすぎないといえる。よって、実際の試料での実験結果を理解するには、 $d$ 次元と  $d \pm 1$  次元とのつながり — 次元クロスオーバー効果 — を考慮する必要がある。本テキストでそれらに触れる余裕はない。完全に理解された問題ではないと述べるにとどめよう。

#### §4. 励起子の次元と非線形応答

前章で見たように、励起子の束縛エネルギーや光学遷移の振動子強度は、たしかに次元に依存する。つまり、これらを実験で測定する事によって、励起子の次元性を逆に決定する事も原理的には可能である。しかしこれらの量には物質の誘電率などが強く効くし、均一あるいは不均一広がりなどの影響で正確な測定もむずかしく、他の多くの要因からの寄与と次元からの寄与とを定量的に分離するのは、多くの場合困難である。それでは、励起子の次元性 — 相対運動の波動関数が次元に応じて歪んでいること — が直接反映するような物理現象や測定法<sup>26</sup>はないのか？ その一つが本章で紹介する2光子吸収分光法である。では、1光子吸収と2光子吸収との入射光の偏光方向依存性の違いを調べてみよう [9]。

まず復習から。1光子（線形）吸収確率は、 $d$ 次元励起子系の場合、

$$|(c|\hat{\epsilon} \cdot \vec{p}|v)_{\perp}|^2 \sum_i \sum_{\alpha_i, \beta_i} |\langle \phi_{\alpha_i} | \phi_{\beta_i} \rangle|^2 \times \sum_{\nu} |\Psi_{\nu; \alpha_i, \beta_i}^{(d)}(\vec{r}_{\parallel} = 0)|^2 \quad (18)$$

に比例している。入射光の偏光ベクトル  $\hat{\epsilon}$  はバンド間行列要素の部分のみに現れている。サブバン

ド選択則は、 $\alpha_i - \beta_i = \text{even} \simeq 0$  である。また、球対称（主として  $s$  対称）の励起子のみが、遷移に寄与している。

では、 $\omega_1 \sim \omega_2 \sim \frac{1}{2} E_{\text{gap}}^{(d)}$  のエネルギーの2つの光子（偏光方向  $\hat{\epsilon}$  は同一とする）の同時吸収（2光子吸収）過程を考えてみよう。結果だけを示すが、この時は  $\hat{\epsilon}$  が励起子の閉じ込め方向（サブバンドができていない方向で添字  $\perp$  を用いる）か非閉じ込め方向（相対運動している方向で添字は  $\parallel$ ）かに依存して、吸収強度の表式が異なる。

(i) 偏光方向が閉じ込め方向の時（量子井戸では  $\hat{\epsilon} \parallel \vec{r}_{\perp} = \hat{z}$ 、量子細線では  $\hat{\epsilon} \parallel \vec{r}_{\perp} = \hat{y}, \hat{z}$ ）、

$$W_{\text{TPA}}^{(d)}(\perp) \propto \frac{|(c|p_{\perp}|v)_{\perp}|^2}{\mu_{v\perp}^2} \times \sum_i \sum_{\alpha_i, \beta_i} \left| \langle \phi_{\alpha_i} | \frac{\partial}{\partial r_{i\perp}} | \phi_{\beta_i} \rangle \right|^2 \times \sum_{\nu} |\Psi_{\nu; \alpha_i, \beta_i}^{(d)}(\vec{r}_{\parallel})|^2 \quad (19)$$

サブバンド選択則は  $\alpha_i - \beta_i = \text{odd} \simeq \pm 1$  となり、1光子吸収の選択則と異なる。励起子は球対称型のみが寄与する。

(ii) 偏光方向が非閉じ込め方向の時（量子井戸では  $\hat{\epsilon} \parallel \vec{r}_{\parallel} = \hat{x}, \hat{y}$ 、量子細線では  $\hat{\epsilon} \parallel \vec{r}_{\parallel} = \hat{x}$ ）、

$$W_{\text{TPA}}^{(d)}(\parallel) \propto \frac{|(c|p_{\parallel}|v)_{\perp}|^2}{\mu_{v\parallel}^2} \times \sum_i \sum_{\alpha_i, \beta_i} |\langle \phi_{\alpha_i} | \phi_{\beta_i} \rangle|^2 \times \sum_{\nu} \left| \frac{\partial}{\partial r_{\parallel}} \Psi_{\nu; \alpha_i, \beta_i}^{(d)}(\vec{r}_{\parallel}) \right|^2 \quad (20)$$

となる。サブバンド選択則は  $\alpha_i - \beta_i = \text{even} \simeq 0$  であり、1光子吸収の選択則と同じであるが、励起子は奇函数型（主として  $p$  対称）のみが吸収に寄与している。

以上の結果からわかる重要な事を3点だけ要約しておく。

(i) まず、1光子吸収と2光子吸収との顕著な違いである。まず、サブバンド選択則が違う。1光子吸収では、サブバンド選択則は偏光方向に依存しないが、2光子吸収では偏光方向が量子閉じ

<sup>26</sup>人工量子細線や人工量子井戸の作製においては、試料評価の方法にもつながる。

込め方向かそれに垂直かで選択則が異なる。つまり、偏光方向を変えることで、1光子吸収では禁制だったサブバンドの遷移が見えてくるのである。また、1光子吸収では球対称な励起子準位のみしか遷移に寄与しないのに対して、2光子吸収では偏光方向に依って、s対称（1光子吸収でも許容）やp対称（1光子吸収では禁制）の励起子が観測できる。つまり、1光子吸収での $\epsilon$ は、バンド間遷移行列要素にしか影響を及ぼさないが、2光子吸収ではさらに、サブバンドの異方的選択則と低次元励起子包絡函数とが偏光異方性に寄与する。逆に言うと、サブバンドや励起子部分の異方性は1光子吸収には反映されない。1光子吸収の異方性を測定して低次元励起子閉じ込めが生じている証拠とする論文が数多く見受けられるが、1光子吸収ではバンド部分の異方性しか反映されず、低次元励起子閉じ込めの証拠にはならない。注意!!

(ii) バンド間連続吸収領域 ( $\omega > E_{\text{gap}}^{(d)}$ ) での励起子効果は、1次元の閉じ込め方向偏光の場合 ( $d=1, \hat{\epsilon} \parallel \hat{r}_1 = \hat{y}, \hat{z}$ ) のみ、2光子吸収を抑圧するように働く。その他のすべての場合は、励起子効果は2光子バンド間吸収を増大させる。これは1光子吸収でも、1次元励起子の場合のみ  $S^{(1)} < 1$  となることと同じ原因である。

(iii) 2光子吸収強度は  $\text{Im} \chi^{(3)}$  に比例するが、これと  $\text{Re} \chi^{(3)}$  とは  $\omega \sim \frac{1}{2} E_{\text{gap}}$  のエネルギー領域では Kramers-Kronig の関係で結ばれている。したがって、s励起子による鋭い2光子吸収ピーク直下の波長では、 $\text{Re} \chi^{(3)}$  は分散によりかなり大きな値を持つ。もちろんこの値は、 $\omega \sim E_{\text{gap}}$  近傍での  $\text{Re} \chi^{(3)}$  の大きさには及ばないが、線形吸収は圧倒的に弱いので、様々な応用の可能性がある。

## §5. 励起子多体問題への招待

今までは、励起子が1つだけ存在していた場合、あるいは励起子間の相互作用が無視できておのおの独立に振る舞う場合を考えてきた。さて、光励起強度をだんだん強くしていくと、生成される励起子の数が増えて励起子と励起子との平均間隔も近くなる。すると励起子間の相互作用が効いてくる。こうなるともはや多体問題である。2つ

の励起子間の相互作用を考えてみるだけでも、構成粒子は全部で4つ（電子2つと正孔2つ）あり、問題はそれほど単純ではない事がわかるであろう。

**問題** 2つの励起子間の相互作用は引力か斥力か？

励起子の束縛が強く、電子と正孔4つの相関というより2つの励起子の相関という立場で議論できる場合は、「水素分子」と類似の議論ができる。電子と正孔のスピンがそれぞれ反平行の状態にある2個の単一励起子が近づくと、その間に共有結合的な力が働き、励起子分子が形成され得る。励起子分子束縛エネルギーの次元依存性 [10] や電子と正孔の質量比依存性も調べられてはいる。また、さらに多くの励起子の束縛状態の可能性も検討されている。

多くの励起子が存在し、励起子波動函数が重なりあうようになると、個々の励起子内の電子正孔間クーロン引力が他の電子や正孔によって遮蔽されるようになり、励起子は電子と正孔との対に解離する。これは Mott 転移の一種であり、その臨界濃度は3次元系では、 $n_{\text{Mott}} a_B^3 = \frac{1}{4}$  で決まる。この相転移付近の濃度領域では励起子相（絶縁相）と解離した相（金属相）とが共存し、解離した相は空間的に一様に広がらず、凝縮して液滴状になっている。電子正孔液滴とよばれ、Ge で盛んに研究されたが、この次元依存性はまだ明らかになっていない。

Mott 転移を起さない程度に励起子濃度が高く、しかも低温になると、励起子のボーズ粒子性により Bose 凝縮 [11] を起こす（のではないかと期待されている）。波数  $\vec{k} = 0$  の状態（基底状態）を占める励起子の数が巨視的な量になった状態で、このときの励起子数のしきい値は、

$$n_c = \frac{\zeta(3/2)}{(4\pi)^{3/2}} (2Mk_B T)^{3/2} \quad (21)$$

である。臨界温度  $T_c$  もこれで与えられる。この励起子 Bose 凝縮の問題は、古くて新しい問題であり、最近も盛んに研究されている [12]。3次元系では、相互作用のない理想的ボーズ粒子では Bose 凝縮は必ず起こるが、相互作用のある場合は必ずしも起こるとは言えず、斥力相互作用が支配的な場合にのみ Bose 凝縮状態は安定であるこ

とがわかっている。また、厳密な2次元系の理想ボーズ気体は Bose 凝縮しないことも知られており、低次元系における励起子 Bose 凝縮の問題は、弱いながらに残っている3次元性が本質的役割を担うと思われる。

このような高密度励起子系では、多彩な物理現象が予想され、その一部は実験的にも確認されている。しかし、精密な議論には、Pauli 排除律やスピン自由度の考慮が不可欠であり、今後に残された興味有る重要課題である。

## §6. 物質設計と低次元性

ちょっとひと休みして、毛色の違う話をしておこう。物質の構造次元性をある程度人為的に制御できるようになった今日、新しい機能を持った物質や材料開発に次元制御の占める割合は大きくなっている。この章では、最近話題になった「光る Si」について簡単に触れて、バルクでは持ち得なかった機能を低次元化によって創出する一例を示す。

IV 族半導体が、今日の電子デバイスとして必要不可欠な半導体であることは周知であろう。以下、Si に話を限るが、これだけ Si が電子デバイスとして成功すると、Si で光デバイスも作製し Si 電子デバイスと一体化したいという希望が生じる。しかし、Si は間接ギャップ<sup>27</sup>を持っており、Si の発光は不可能と思われてきたのである。

**問題** 間接遷移型バンドギャップが発光に不利なのはなぜか？

ところが最近、「多孔質シリコン」という材料が発見され、室温で非常に強く（目で見える！）可視光を発光することが明らかになった。この材料は、Si が非常に小さな素片（低次元構造）の集合体<sup>28</sup>から成っており、Si の低次元構造が発光とどのように関連しているのかが関心事となったのである。今までは、バルク結晶のみが用いられていた Si を、量子細線や量子ドットにしてみたら、その光学特性はどうなるのか？ その一つの解答

例 [13] を紹介しよう。

Si 結晶の (001) 方向 [ (100), (010) 方向でも同じ ] を軸方向とする結晶 Si 量子細線を考える。その直径は数 10 Å 程度とする。このような系の電子バンド構造を、電荷密度汎関数法で計算した。重要な特徴は、(i) バンドギャップがブリルアンゾーン中央 ( $\Gamma$  点) で直接型になること、(ii) この直接型バンドギャップが光学的に許容であること、である。

なぜ (001) 方向の細線化によって間接ギャップが直接ギャップになったのだろうか？ バンドギャップ近傍には 6 個の伝導帯があり、これらはバルク Si の 6 個の伝導帯谷 (valley) から派生したものである。このバンド構造は、バルク Si バンドの「バンド混合」と「ゾーン折り返し」によって説明できる。バルク Si には 2 個の縦方向（細線軸方向）谷<sup>29</sup>と 4 個の横方向谷とが存在する。その有効質量は異方的（回転楕円体状）で、回転楕円体の軸方向の有効質量がその直交方向よりも約 4 倍大きい。そのため、細線構造においてゾーン折り返しされた横方向谷は、縦方向谷よりも細線に垂直な方向に対して有効質量が大きいことになる。有効質量が大きいほど、量子閉じ込めによるエネルギー変化が小さく、この有効質量の違いにより Si 細線の横方向谷は縦方向谷よりもエネルギー的に低くなり、直接ギャップが現れるのである。

しかも、バルクでの並進対称性が低次元系では破れるために、バンド混合が起こり、バルクでは零であったバンド間行列要素が、有限の値（必ずしも大きくない場合もある）を持つようになる。よって、Si 細線の直接遷移は双極子許容遷移となる。直接ギャップで、しかもそのバンド間遷移が光学的に許容なので、Si 細線は（弱いながらも）発光し得るわけである。さらに、3.3 節でも述べたような 1 次元励起子の効果が効き始めるような細い細線 ( $L_{\perp} < 11.5 \text{ \AA}$ ) になれば、遷移の振動子強度は著しく増大し、おそらく肉眼でも見えるような強い発光を示すことになる。

以上の考察からわかる事は、バルク Si の伝導帯の異方性を、低次元化に依って如何にうまく

<sup>27</sup> エネルギーギャップが間接遷移型であることは、電子デバイスとしての機能にはほとんど関係ない。

<sup>28</sup> 作製条件などで異なるし、まだはっきりと構造が同定されているわけではない。

<sup>29</sup> これが間接ギャップの伝導体極小点を形成している。

利用するかという戦略が大切だ、ということである。逆に言えば、バルクでも異方性を持つならかの性質は、低次元化によってその特性を最大限に生かす事ができるのである。このような新しい機能材料設計において、物質そのもの持つ異方性と次元性との関連は、まだまだ手付かずの部分が多いが、材料開発の重要な指導原理につながると思われる。

## §7. Mahan 励起子

さて、半導体中の1励起子の問題から、電子多体問題へ移ろう。考える系は、やはり人工量子細線がよい。なぜなら、第2章にも述べたように、人工量子細線の格子は結合が強く、電子格子相互作用が弱い、伝導帯に電子を高密度に溜め込むことができるし、第0近似として、電子相関あるいは電子正孔相関効果のみを取り出して議論することができるからである。この溜め込みには、変調ドーピングが用いられ、1次元縮退電子系が現実の半導体細線中に実現できる[図1(b)]。この1次元多粒子系は、「1次元1バンド金属系」と捉えることもできる。この系の光学応答の特徴を探り、3次元金属での応答との差を調べる。

### 7.1. Fermi 面効果と Fermi 端特異性

通常の3次元金属等での電子ガスは、LandauのFermi流体論[3]で良く理解されているが、1次元電子ガスは、通常のFermi流体と若干性質が異なる。静的な性質(比熱が温度に比例すること、Pauli常磁性を持つことなど)はFermi流体と同じであるが、運動量の分布函数や様々な物理量の相関函数には、1次元電子ガスの特有の性質が現れる。そのため、Fermi流体とは区別して、Luttinger流体[14]という概念で理解されている。

低次元系では揺らぎが大きく、平均場描像が破綻するため、量子揺らぎを正しく取り扱える方法が必要になる。低温極限でフェルミ縮退した1次元電子ガスを非摂動論的に取り扱うには、「朝永-Luttinger (TL) モデル」[15]が良い。相互作用する1次元フェルミオン場は、適当な条件下で、独立なボゾンの集団と等価であることを利用した方法である。フェルミオン間に相互作用が存在す

ると、粒子数密度の揺らぎが生じ、粒子はフェルミ面をはさんで詰まった準位から空の準位へと励起され、一對の粒子と空孔とが生じる。この一對は、両者が共にフェルミ準位に近い場合(長波長励起)、ボゾンとして記述できる。TLモデルは1次元伝導体の研究に威力を発揮している。

Fermi流体でもLuttinger流体でも、Fermi縮退に起因する赤外発散と呼ばれる性質がある。次元に依らず、Fermi準位近傍に長波長励起が存在すること、すなわちエネルギーが無限に小さい励起が無数に存在することがその本質である。これからAndersonの直交定理[16]が導かれる。すなわち、局所的摂動が存在するときと存在しないときとのFermi seaの電子の全波動函数の重なり積分が、

$$|\langle \Psi | \Psi_0 \rangle|^2 = n_F^{-(\delta/\pi)^2} \rightarrow 0 \quad (n_F \rightarrow \infty) \quad (22)$$

のように、系のサイズ( $n_F$ はs波の電子数)が大きくなるにつれて、べき的にゼロになる。ここで、 $|\Psi\rangle$ ( $|\Psi_0\rangle$ )は局所ポテンシャル下の(局所ポテンシャルが無い場合の)多体波動函数で、 $\delta$ はこの局所ポテンシャルによる電子のs波の位相シフトである。

さて、Fermi面が形成されていることが光学応答にどのように現れるだろうか? その具体例の一つとしてフェルミ端特異性(Fermi-edge singularity, 略してFES)を取り上げよう。これは、光吸収(発光)スペクトルの低(高)エネルギー吸収(発光)端(フェルミ端 $E_0$ )にべき依存性が生じる現象で、多体効果を考慮しないと理解できないものである[図4]。つまり、光学スペクトル $I(\omega)$ が、 $E_0$ 近傍<sup>30</sup>[図1(b)参照]で $I(\omega) \sim b|\omega - E_0|^\beta$ となる。このべき異常は、バルクのアルカリ金属等のX線分光で実験的にも観測されている。

こうした光学遷移においても直交性が効いてくる。なぜなら、光吸収では価電子帯の電子をある瞬間に伝導帯のFermi seaの中に励起する過程であるが、光吸収が生じる前は価電子帯に存在しなかった正孔が、光吸収の瞬間から存在し、これがFermi seaに対して摂動ポテンシャルとして働

<sup>30</sup>厳密には多体効果の補正があり、吸収端、発光端は $E_0$ から若干ずれる。

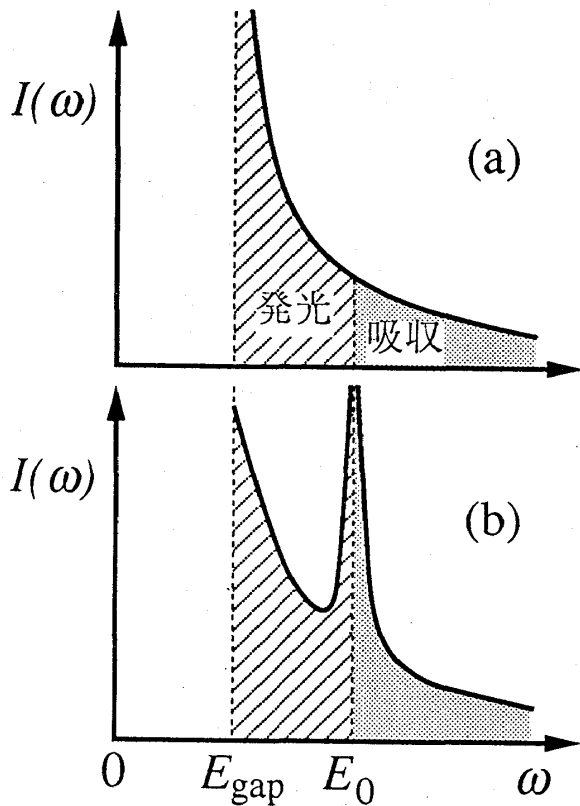


図 4: 1次元金属の吸収・発光スペクトルの概念図。(a) は1電子描像、(b) は多体効果を考慮したもの。 $\omega \sim E_0$  近傍の構造が Fermi 端特異性で、この図では FES 臨界指数が負 ( $\beta < 0$ ) の場合を示している。

くからである。光吸収で突然生じた正電荷を遮蔽しようと Fermi 準位近傍の多くの電子が時間的に応答するが、その仕方が光学スペクトルに現れるのである。もちろん、価電子帯に生じた正孔の正電荷と伝導帯の  $(N+1)$  個の電子の負電荷とには、やはりクーロン引力が働く。もはや1電子1正孔ではないので、Wannier や Frenkel 励起子の描像とは似ても似つかない相関状態ができるであろう。束縛状態が出来るかどうかは自明ではないが、この引力によって生じた何らかの多電子1正孔相関状態を **Mahan 励起子**と呼ぶことがある。

### 7.2. 3次元金属 — Fermi 流体

まず、3次元の単純金属における FES の理論の発展を振り返ろう。この FES の臨界指数  $\beta$  や臨界振幅  $b$  には、量子多体系の諸性質が反映されているが、この理論的算出は「金属の軟X線問題」[17]として知られ、著名な理論家がこぞって取り組んだ。1969年、Nozières と DeDominicis (ND) は、電子相関を無視し、正孔が局在している場合に、Green 関数の Dyson 方程式の漸近解を時間領域で求め、 $\beta$  の解析表示を得た：

$$\beta_{\text{ND}}^{(3)} = -2 \frac{\delta_{l_0}}{\pi} + \sum_l 2(2l+1) \left( \frac{\delta_l}{\pi} \right)^2. \quad (23)$$

ここで、 $l_0$  は光励起終状態の角運動量量子数、 $\delta_l$  はフェルミ面での部分波  $l$  の位相シフトである。FES が生じるための重要な物理過程は（以下、光吸収過程を考えるが、発光過程でも同様）、光吸収の際に突然生じる価電子帯正孔の正電荷を遮蔽するための、多くの長波長電子-空孔対の同時励起と赤外発散効果である。臨界指数  $\beta$  には、(i) 正孔と  $(N+1)$  個の伝導電子間のクーロン散乱による Mahan 励起子の効果 [(23) 式右辺第1項：通常は負] と、(ii) フェルミ面の直交性 [右辺第2項：常に正] の2種類の寄与があり、両者の競合で  $\beta$  の符号が決まる。

Schotte らは朝永モデルを用いて FES の臨界指数を導出したが、局在正孔の場合に限られ、スピン自由度や電子間相互作用も無視されている。また、山田と芳田は、Anderson の直交定理を電子間相互作用が有る場合に拡張した。さらに、大高と田辺は、Fermi 黄金律を用いる方法で、臨界振幅  $b$  の解析表示を得たばかりでなく、Mahan や ND の提示した FES のほとんどすべての問題 (MND 問題という) が解析的に解かれることを示した。

3および2次元系での FES の特徴は、光生成された正孔が空間的に動く（非局在正孔）と、伝導電子の集団運動が弱まり（正孔反跳効果という）、べき異常がぼけて FES が消えることである [18]。さて、1次元系ではどうだろうか？ TL モデルを適用すると、電子間（正孔間）相互作用も取り入れて、任意の正孔質量において、臨界指数の厳密解を得ることができる。

### 7.3. 1次元金属 — Luttinger 流体

まず、1次元系の相互作用について触れておかなければならない。1次元系での2粒子間クーロン散乱過程では、Fermi 面が点であることから、粒子間の運動量移乗が小さい「前方散乱」と、 $2k_F$  程度の運動量をやりとりする「後方散乱」のふたつの過程が、低温で最も大きな寄与をする [19]。通常、後方散乱は前方散乱に比べて弱い。そこでここでは、前方散乱効果のみを取り入れた TL モデルで臨界指数を計算する。以下、電子間（正孔間）前方散乱の強さを  $g_c$  ( $g_v$ )、電子-正孔間散乱強度を  $g_{cv}$  で表す。電子間（正孔間）の斥力は  $g_c > 0$  ( $g_v > 0$ )、電子-正孔間引力は  $g_{cv} > 0$  に相当する。電子（正孔）の繰り込み後のフェルミ速度を、 $v_F^c$  ( $v_F^v$ ) とする。

ハミルトニアンを朝永の処方箋にしたがってボゾン表示すると、絶対零度の1次元系では電荷部分とスピン部分とが分離し、原点がシフトした調和振動子に焼き直る。光学スペクトルは、電流演算子の相関関数のフーリエ変換から得られる。よって、FES の指数はこの相関関数の長時間領域での振る舞いで決定される。結局、臨界指数  $\beta$  は、多体励起子部分  $\beta^{ex}$  と価電子帯に突然生じた正孔による伝導帯フェルミ面の直交性からの寄与  $\beta^{oc}$  との和で与えられ [20]、それぞれ

$$\beta^{ex} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}(1 - \bar{g}_{cv})[1 - (\bar{g}_c)^2]^{-1/2}, \quad (24)$$

$$\beta^{oc} = \frac{1}{4}(\bar{g}_{cv})^2(1 - \bar{g}_c)^{-1/2}(1 + \bar{g}_c)^{-3/2} \quad (25)$$

となる。ここで、 $\bar{g}_\mu = g_\mu/v_F^\mu$  である ( $\mu = c, v, cv$ )。電子-正孔間に引力が働く場合 ( $g_{cv} > 0$ )、 $\beta^{ex}$  は負になる。他方、 $\beta^{oc}$  は  $g_{cv}$  の符号に依らず常に正である。よって、フェルミ端のべき発散 ( $\beta < 0$ ) には電子-正孔間引力が必要で、Mahan 励起子効果が直交性効果を上回る場合に生じる。また、 $\beta^{ex}$  は電子間相互作用  $g_c$  の符号によらないが、 $\beta^{oc}$  には電子間相互作用が引力か斥力かで効き方が異なる [図 5]。

ここで、 $\beta$  が正孔の有効質量に依存しないことに注意されたい。すなわち、正孔が動いても FES は消えず、その臨界指数も変化しない。これは3次元金属での FES とは対照的である。つまり、波数

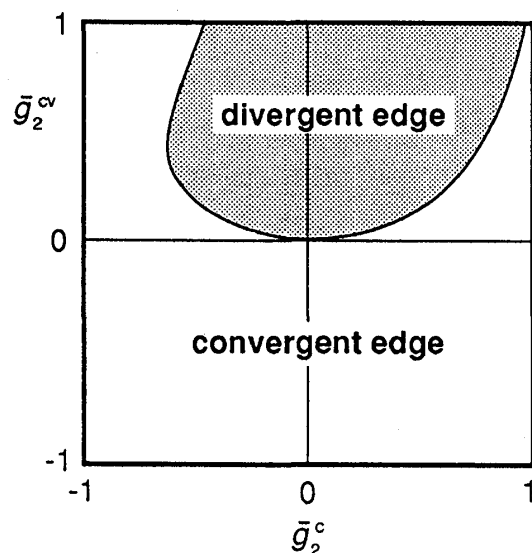


図 5: 1次元金属での FES 臨界指数の正負の相図。縦軸は電子正孔相関の強さ。横軸は電子相関の強さ。

空間での占有状態が著しく制限されており（フェルミ面が「点」）、電子間や電子-正孔間散乱が角度に依存せず、バンドが線形分散を持つ Luttinger 流体固有の特徴といえよう。Luttinger 流体では、非局在ポテンシャルに対しても、Anderson の直交定理が成り立つのである（その指数は異なるが）。

実験も行われた [21]。断面積が  $25 \times 100 \text{ nm}^2$  程度のあまり細くない細線に  $5.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  程度の nドーピングをした1バンド系の発光スペクトルの FES が、1.7 K から 20 K くらいの低温で観測された。細線の幅がかなり太いため、サブバンド間エネルギーが小さく、高次サブバンドが FES に無視できない影響を及ぼしている。界面も粗く、1次元状態密度を反映したバンド端発光ピークも見られない。しかし、正孔反跳効果が弱いため、バルクや量子井戸と比べて FES ピークがはっきりしているのは事実である。

以上のように、「正孔が非局在でも FES は壊れない」というのが、1次元金属での FES の特徴である。もちろん、実際の系では、今まで考慮しなかった電子-正孔間後方散乱やランダムネスの



効果が存在する。これらがFESにどのような影響を与えるかはまだよくわかっていない。

## §8. 展望

以上、次元性と光学応答の関連が顕著に現れるいくつかの例を紹介した。もちろん、今までに例として紹介した低次元物質の他にも、今では非常に多くの個性的な低次元系が見つかり、それぞれに特徴ある現象が観測されている。特に、低次元量子多体系にはまだ発掘されずに眠っている新現象が多い(と思う)。光物性の分野でも、今後、物質の新様相を探り新現象を引き出すために、多体問題を避けて通ることはできない。物性基礎論や強相関電子系はもちろんだが、光物性を学ぼうとする人たちにとっても、多体問題は必修科目になりつつある。

このテキストでは、(教育的配慮から)次元の違いをきわだたせるために、「数学的に厳密な  $d$  次元系」を中心に議論した。しかし、冒頭でも述べたように、このような厳密な  $d$  次元系は現実には存在しない。実際の低次元物質の物性研究には、この  $d$  次元からのズレも考慮しないと説明の出来ない現象もあるだろう。さらに積極的には、 $d+\epsilon$  次元系での次元クロスオーバー効果を新しい次元性の発露と考えても良い。

低次元系の物性科学は、物質開発・物質合成(有機系)・微細加工(無機系)と切っても切れない関係にある。物性論は机上の空論ではありえないので、実際に所望の物質が作製されるか否かは今後かなりの重要性を帯びてくるだろう。この意味で、物理学、特に物性論のカテゴリーにとどまらない学際的な協力が不可欠な分野である。本テキストでは触れることのできなかった話題や未解決の問題は数多い。今後、皆さんが各自で興味を持ち、アタックすることを期待している。

## 謝辞

本講義の一部分は、清水 明助教授、榊 裕之教授、永長 直人助教授、古崎 昭助手、高河原 俊秀博士、大野 隆央博士、白石 賢二博士との共同研究や討論に依っています。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- [1] 鹿兒島 誠一編著：一次元電気伝導体(裳華房)
- [2] 那須 奎一郎：物理学最前線 27 (1990年、共立出版) p. 81; 國府田 隆夫、岩佐 義宏：応用物理 59, 1272 (1990); 腰原 伸也、十倉 好紀：固体物理 27, 367 (1992).
- [3] 岩波講座 現代物理学の基礎(第2版) 7 物性 II (1978年、岩波書店)。
- [4] R. J. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
- [5] M. Shinada and S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1936 (1966).
- [6] R. Loudon, Am. J. Phys. 27, 649 (1959); R. J. Elliott and R. Loudon, J. Phys. Chem. Solids 8, 382 (1959).
- [7] T. Ogawa and T. Takagahara, Phys. Rev. B 43, 14325 (1991); 44, 8138 (1991); Surf. Sci. 263, 506 (1992); 電子情報通信学会技術報告 OQE 91-7, 37 (1991).
- [8] 萱沼 洋輔：固体物理 24, 551 (1989); Y. Kayanuma, Phys. Rev. B 38, 9797 (1988); T. Takagahara, Phys. Rev. B 36, 9293 (1987).
- [9] A. Shimizu, T. Ogawa, and H. Sakaki, Phys. Rev. B 45, 11338 (1992); Surf. Sci. 263, 512 (1992).
- [10] L. Bányai *et al.*, Phys. Rev. B 36, 6099 (1987).
- [11] E. Hanamura and H. Haug, Phys. Rep. 33, 209 (1977).
- [12] D. W. Snoke, J. P. Wolfe, and A. Mysyrowicz, Phys. Rev. Lett. 64, 2543 (1990).
- [13] T. Ohno, K. Shiraishi, and T. Ogawa, Phys. Rev. Lett. 69, 2400 (1992).
- [14] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 45, 1358 (1980); 47, 1840 (1981); 川上 則雄：日本物理学会誌 46, 565 (1991); 固体物理 26, 109 (1991).
- [15] S. Tomonaga, Prog. Theor. Phys. 5, 544 (1950); J. M. Luttinger, J. Math. Phys. 4, 1154 (1963).
- [16] P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 18, 1049 (1967).
- [17] G. D. Mahan, Phys. Rev. 153, 882 (1967); 163, 612 (1967); P. Nozières and C. T. DeDominicis, Phys. Rev. 178, 1097 (1969); K. Ohtaka and Y. Tanabe, Rev. Mod. Phys. 62, 929 (1990).
- [18] E. Müller-Hartmann, T. V. Ramakrishnan, and G. Toulouse, Phys. Rev. B 3, 1102 (1971).
- [19] J. Sólyom, Adv. Phys. 28, 201 (1979); Yu. A. Bychkov, L. P. Gor'kov, and I. E. Dzyaloshinskii, Sov. Phys. JETP 23, 489 (1966).
- [20] T. Ogawa, A. Furusaki, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. 68, 3638 (1992); 小川 哲生：日本物理学会誌 47, 570 (1992).
- [21] J. M. Calleja *et al.*, Solid State Commun. 79, 911 (1991).